Long-Range and Short-Range Orders in Order-Disorder Type Ferroelectrics (I)

東大物性研　小　林　謙　二

（１１月１７日受理）

§１　Introduction

等方的な２次元Heisenberg モデルでは０°K まで自発磁化が存在しないというMermin–Wagnerの証明[1]と有限の温度で帯磁率は発散するというStanley–Kaplan の結果[2]を矛盾なく説明するために，最近，Mubayi–Lange[3]は２時間グリーン関数法を用いてdecoupling の際に今まで無視されていたshort range order $\mu_\delta = \langle S_i^- S_{i+\delta}^+ \rangle$ をうまくとり入れることにより，一見conflictingな２つの結果を見事にreconcileすることに成功した。彼らの理論ではこのμ_δ が非常に重要な役割を果しており，$\mu_\delta = 0$とする通常のＲＰＡでは何ら面白い結果は得られない。

さて，ＫＤＰのようなtunneling効果を示す強誘電体においても，short range effect が主な役割を果しているSlater–Takagi 型のモデル[4]と long range order を反映していると思われるsoft mode $\omega_0 \sim (T-T_c)^{1/2}$モデル[5]とが対立しており，どちらも本質の一側面しか表わしていないと思われる。

一方，現在までのBlinc–de Gennes ハミルトニアン[6]（Ｓ＝１/２）

$$\mathcal{H} = -2\Omega_T \sum_i S_i^x - \frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \tag{1}$$

を２時間グリーン関数で取り扱った仕事（Konwent[7]，Pytte–Thomas[8]）では，矢張り，上述のshort range order μ_δ を無視してしまっており，その意味で不満足と言えよう。他方，Blinc–Svertina[9]はcluster 展開によりshort range orderを含めることができたが，この取り扱いでは，dynamicalな aspectsを議論することが出来ない。

この論文では，Mubayi – Lange の仕事に刺激されて，(1)式のようなハミル

トニアンをもつ物理系をshort range orderをもとり入れた2時間グリーン関数法で取り扱ってみる。この際，以下で示すようにdecoupling の方法はハミルトニアン(1)が等方的な2次元Heisenberg モデルとは異っているので，Mubayi − Lange の結果とは異なることを注意しておこう。

また，ここでの取り扱いは，Cochranが指摘したように[10] $\Omega_T \rightarrow 0$ とすると当然の事ながら純粋なorder − disorder 型の強誘電体（$NaNO_2$など）に適用できることを強調しておこう。

要するに筆者の願いは，Slater モデルとsoft modeモデルとの対立をreconcileすることであります。この問題は実際最近，Blincが指摘しているように[11]強誘電体の分野では可成りchallengingなものであるように思われる。

§ 2 Green − Function Approximation

さて，(1)式のハミルトニアンを2時間グリーン関数法で取り扱おう[12]。まず，S = 1/2 の場合に成り立つよく知られた式を以下の便宜のために列挙する。

$$S_f^{\pm} = S_f^x \pm i\, S_f^y \ ,$$

$$[S_f^+ , S_g^-] = 2 S_f^z \, \delta_{fg} \ , \ [S_f^{\pm}, S_g^z] = \mp S_f^{\pm} \, \delta_{fg} \ .$$

$$S_f^z = \frac{1}{2} - S_f^- S_f^+ \ , \tag{2}$$

$$(S_f^+)^2 = (S_f^-)^2 = 0 \tag{3}$$

さて，時間でFourier変換したretarded Green function $\langle\langle A ; B \rangle\rangle_E$ の公式より，以下の式が得られる。

$$E \langle\langle S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E = \frac{2 \langle S^z \rangle}{2\pi} \delta_{ij} - 2\Omega_T \langle\langle S_i^z ; S_j^- \rangle\rangle_E + \sum_k J_{ik} \langle\langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E \ , \tag{4}$$

$$E \langle\langle S_i^z ; S_j^- \rangle\rangle_E = -\frac{\langle S^- \rangle}{2\pi} \delta_{ij} - \Omega_T \langle\langle S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E + \Omega_T \langle\langle S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E \ , \tag{5}$$

$$E \langle\langle S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E = 2\,\Omega_T \langle\langle S_i^z ; S_j^- \rangle\rangle_E$$

$$- \sum_k J_{ik} \langle\langle S_k^z S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E \qquad (6)$$

ここで，Ω_T は tunneling frequency（$\hbar=1$）であり，J_{ik} は水素結合間の dipole − dipole coupling を表わす量で，$J_{ii}=0$，$J_{ik}=J_{ki}$ である。

さて，(4)式と(6)式の最後の項に現れるグリーン関数を次のように decoupleしよう：（$i \neq k$）

$$\langle\langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E = \langle S^z \rangle \langle\langle S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E$$

$$- \langle S_k^- S_i^+ \rangle \langle\langle S_k^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E + \langle S^+ \rangle \langle\langle S_k^z ; S_j^- \rangle\rangle_E \qquad (7)$$

この根拠は次のようである。(7)式の左辺は

$$\langle\langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E = \langle\langle \left(\frac{1}{2} - S_k^- S_k^+ \right) S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E$$

であり，S_k^-, S_k^+ を contraction したものが第1項であり，S_k^-, S_i^+を contraction したものが第2項で，S_i^+ だけを contraction したものが第3項である。この際，S_k^+ と S_i^+の contraction も考えられようが，これは(3)式からわかるように $S=1/2$ では $(S_f^+)^2=0$ であるので無視できる。ここで注意すべき点は，ここで取り扱っている系は，Mubayi − Lange が取り扱った等方的な Heisenberg モデルの場合とは異なり，x 方向に磁場がかかった場合に対応しているので $\langle S^- \rangle$ や $\langle S^+ \rangle$ は零ではない。

同様にして，(6)式の最後の項に現れるグリーン関数も次のように decouple できる。

$$\langle\langle S_k^z S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E = \langle S^z \rangle \langle\langle S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E$$

$$- \langle S_i^- S_k^+ \rangle \langle\langle S_k^- ; S_j^- \rangle\rangle_E + \langle S^- \rangle \langle\langle S_k^z ; S_j^- \rangle\rangle_E \qquad (8)$$

さて，次に空間に関する Fourier 変換を次式で定義する。

$$G_{ij}=\frac{1}{N}\sum_{k} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}\,G(\vec{k}),$$

$$J_{ij}=\frac{1}{N}\sum_{k} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}\,J(k), \tag{9}$$

さて，今，nearest − neighbor interaction だけを考えると：

$$J_{ij}=J \quad , \quad \text{if } \vec{r}_i-\vec{r}_j=\vec{\delta}$$

次の便利な式が得られる。[3]

$$\sum_{j} J_{ij}A_{ij}\,e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)}=A_{\delta}\,J(k), \tag{10}$$

(7)，(8)式を(4)，(5)，(6)式に代入し，空間に関するFourier変換をおこない，(10)式を用いるとグリーン関数に関する次のCoupled equationが得られる：(ここで，$\mu_{\delta}\equiv\langle S_i^- S_{i+\delta}^+\rangle=\mu$ とおいた。このμがshort range orderと関連している)

$$[E-(J(0)\langle S^z\rangle-J(k)\mu)]\langle\langle S^+;S^-\rangle\rangle_{E,k}$$
$$+(2\Omega_T-J(k)\langle S^+\rangle)\langle\langle S^z;S^-\rangle\rangle_{E,k}=\frac{2\langle S^z\rangle}{2\pi}, \tag{11}$$

$$E\langle\langle S^z;S^-\rangle\rangle_{E,k}+\Omega_T\langle\langle S^+;S^-\rangle\rangle_{E,k}-\Omega_T\langle\langle S^-;S^-\rangle\rangle_{E,k}$$
$$=-\frac{\langle S^-\rangle}{2\pi}, \tag{12}$$

$$[E+(J(0)\langle S^z\rangle-J(k)\mu)]\langle\langle S^-;S^-\rangle\rangle_{E,k}$$
$$-(2\Omega_T-J(k)\langle S^-\rangle)\langle\langle S^z;S^-\rangle\rangle_{E,k}=0 \tag{13}$$

ここで，$S^x=\frac{1}{2}(S^++S^-)$ であることに注意すると，ハミルトニアン(1)はS^+とS^-に関して対称的であるので次式が成立する。

$$\langle S^+\rangle=\langle S^-\rangle=\langle S^x\rangle \tag{14}$$

(11)，(12)，(13)式を解くと，

$$E(E^2-J^{*2}-2\Omega_T\cdot 2\Omega_T^*)\langle\langle S^+;S^-\rangle\rangle_{E,k}$$
$$=\frac{1}{2\pi}[2\langle S^z\rangle(E^2+J^*E-\Omega_T\cdot 2\Omega_T^*)+\langle S^-\rangle 2\Omega_T^* E+\langle S^-\rangle J^*\cdot 2\Omega_T^*] \tag{15}$$

ここで

$$J^{*} \equiv J(0) \langle S^z \rangle - J(k)\ \mu \quad , \tag{16}$$

$$2\Omega_T^{*} \equiv 2\Omega_T - J(k) \langle S^- \rangle \quad , \tag{17}$$

さて,(15)式の右辺は少し複雑なので,この右辺に少し近似を入れよう。すなわち,$\langle S^- \rangle$ の値を分子場近似で得た値[13],

$$\langle S^- \rangle \cong \frac{2\Omega_T}{J(0)} , \quad \text{for } T \approx T_c \text{ and } T < T_c$$

でおきかえると,(15) 式の右辺は次のようになる。

$$\frac{1}{2\pi} \left[2\langle S^z \rangle E^2 + \left(2\langle S^z \rangle J^{*} + \frac{2\Omega_T \cdot 2\Omega_T^{*}}{J(0)} \right) E - \mu \frac{J(k)}{J(0)} \cdot 2\Omega_T \cdot 2\Omega_T^{*} \right] \tag{18}$$

さて,(15), (18)式から,この系の eigenfrequency $\omega(k)$ は,

$$\omega^2(k) = 2\Omega_T \left(2\Omega_T - J(k) \langle S^- \rangle \right) + \left(J(0) \langle S^z \rangle - J(k)\mu \right)^2 , \tag{19}$$

と

$$\omega = 0 \tag{20}$$

になる。ここで注意しておきたいのは,(20)式の $\omega = 0$ (diffusive 状の mode) は,(18) 式からすぐわかるように $\mu \neq 0$ すなわち, short range order と密接に関連していることである。

また,(19)式を Pytte – Thomas[8] または Brout 達[13] の結果と比較してみると,$J(0)\langle S^z \rangle$ が $[J(0)\langle S^z \rangle - J(k)\cdot\mu]$ に置き換っていることに気付く。すなわち, Longe Renge order $\langle S^z \rangle$ が short range order μ によって effective に reduce されていることを示している。これは Blinc – Svertina[9] が cluster 展開の方法で short range order をとり込んだ結果と対応している。

さらに重要なことは, Short range order μ は $J(k)$ と結びついて入ってきており,($J(0)$ ではない!!) ここから出る elementary excitation の momentum k 依存性の項が比熱 (これは, elementary excitation の k 依存性の形に敏感に依存する) に対する short range order の寄与を与えるものと考えられる。

さて,$\langle S^z \rangle$ と μ の温度依存性はグリーン関数の spectre 定理[12] を用いる

と容易に求まる。そのために，今，(15)式の右辺では（しかも右辺だけ）$J(k) \cong J(0)$とおくと，

$$\langle\!\langle S^+ ; S^- \rangle\!\rangle_{E,k} = \frac{2\langle S^z \rangle}{2\pi} \cdot \frac{1}{2}\left\{ \left(1+\frac{J^*}{\omega(k)}\right) \cdot \frac{1}{E-\omega(k)} + \left(1-\frac{J^*}{\omega(k)}\right)\frac{1}{E+\omega(k)} \right\} \tag{21}$$

従って，

$$\langle S_i^- S_j^+ \rangle = \langle S^z \rangle \cdot \frac{1}{N}\sum_k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \operatorname{Coth}\frac{1}{2}\beta\omega(k) - \langle S^z \rangle \delta_{ij} \tag{22}$$

ここで，$i = j$とおくと，$(\beta = 1/k_B T)$

$$\frac{1}{2\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N}\sum_k \frac{J^*}{\omega(k)} \operatorname{Coth}\frac{1}{2}\beta\omega(k) \quad , \tag{23}$$

但し，分子のJ^*は$k = 0$の値である。

また，$i \neq j$の場合には，

$$\frac{\langle S_i^- S_j^+ \rangle}{\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N}\sum_k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \operatorname{Coth}\frac{1}{2}\beta\omega(k) , \tag{24}$$

従って，

$$\frac{\mu}{\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N}\sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \operatorname{Coth}\frac{1}{2}\beta\omega(k) \quad . \tag{25}$$

J^*と$\omega(k)$は$\langle S^z \rangle$とμを含んでいるから，(23)式と(25)式がこれらの量を与える連立方程式である。

実際の問題に適用するためには，$J(k)$のk依存性の形が与えられなければならない。これは既にdipole − dipole couplingの場合にPytte − Thomas[8]が与えており，次のようになる。

$$J(k) = J(0) - \alpha\frac{k_\zeta^2}{k^2} - \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} k_\mu k_\nu \tag{26}$$

このような形を仮定すると，RPAでは比熱のsingular termとして，対数的な項[8]

$$C_V \sim \ell og\ (T - T_c) \quad , \tag{27}$$

が得られている。しかし，彼らの論文では前述したように，short range order の効果が explicit に取り入れられていないが，ここでの理論を用いれば，その効果を明白に考慮することができる。

§ 3 Some Remarks.

この論文では Basic Formulationだけを与えたが，実際の結果を得るためには(26)式のような J(k)の形を仮定して，(23)と(25)式を解き，比熱や dielectric susceptibility を計算しなければならない。この問題は次の論文で取り扱いたいと思う。ここで一言注意しておきたいことは，(19)式の elementary excitation の式から，Cochran mode $\omega_0 \sim (T - T_c)^{1/2}$が期待できることである。さらに，他のイオンの格子振動との相互作用も $\mu = 0$ の場合のときのように[14] 議論することができる。

ともあれ，ここで用いた方法によれば，クラスター展開の場合とは異なり，dynamic な aspects も，static な aspects も同時に議論できそうである。

文　献

1) . N.D. Mermin and H.Wagner : Phys. Rev. Letters 17 (1966) 1133.

2) .H.E.Stanley and T.A.Kaplan : Phys.Rev. Letters. 17 (1966) 913.

3) .V.Mubayi and R.V.Lange : Phys.Rev. 178 (1969) 882.

4) .J.C.Slater : J.Chem.Phys. 9 (1941) 16 ;
Y.Takagi : J.Phys. Soc. Japan 3 (1948) 271.

5) .W.Cochran : Advances in Phys . 10 (1961) 401;
R.Brout,K.A.Mueller and H.Thomas : Solid State Commun. 4 (1966) 507;
M.Tokunage : Progr . Theor . Phys. 36 (1966) 857.;
小林謙二：固体物理 . 4 (1969) 479.

6) .R.Blinc : J.Phys.Chem.Solids 13 (1960) 204;
P.G.de Gennes : Solid State Commun. 1 (1963) 132.

7) .H.Konwent : Phys. Stat. Sol. 28 (1968) 39.

8) .E. Pytte and H.Thomas : Phys.Rev. 175 (1968) 610.

9) .R.Blinc and S.Svertina : Phys.Rev.147 (1966) 423.

10) .W.Cochran : Advances in Phys.18 (1969) 157.

11) .R.Blinc and L.J.Bjorkstam:Phys.Rev.Letters.23 (1969) 788.

12) .D.N.Zubarev: Soviet Physics – Uspekhi.3 (1960) 320.

13) .R.Brout,K.A.Mueller and H.Thomas : Solid State Commun.4 (1966) 507.

14) .K.K.Kobayashi : J.Phys.Soc.Japan 24 (1968) 497.